

Исследование пьезоэлектрических характеристик системы PMN-PT показало, что гигантская пьезоэлектрическая активность керамик системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ развивается в смещающем электрическом поле, увеличиваясь к концу интервала $0.14 \leq x \leq 0.32$. При этом в составах с $0.14 \leq x \leq 0.20$ выявлены критические величины поля, соответствующие её максимуму, и в тоже время, минимуму либо положительному излому значений относительной диэлектрической проницаемости на E, T – диаграмме.

Также было установлено, что в системе PMN-PT имеет место ряд физических явлений, обусловленных термочастотным поведением диэлектрической проницаемости: формирование трех концентрационных областей, отличающихся типом твердых растворов (сегнетоэлектрики – релаксоры, сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом, классические сегнетоэлектрики); усложнение в релаксорной области диэлектрических спектров, имеющих недебаевскую природу, по мере продвижения вглубь системы: от симметричного, далее – несимметричного распределения времен релаксации и при больших содержаниях PbTiO_3 в системе – к наличию нескольких, часто перекрывающихся релаксационных процессов; возникновение двух типов дисперсии в параэлектрической области: высокотемпературной слабorelaxационной вблизи 600°C и низкотемпературной сильнорелаксационной при $T \sim 350^\circ\text{C}$; существование дополнительного вклада в релаксационные процессы, свойственные сегнетоэлектрикам – релаксорам, максвелл-вагнеровской поляризации.

Исследование многокомпонентной системы $0.98(x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$ показало, что упрощение фазообразования за счет взаимовлияния различных типов дефектов структуры (точечных, протяженных, каркасных – блочных) твердых растворов и более высокой плотности образцов из-за спекания с участием жидкой фазы приводит к уменьшению дисперсии диэлектрической проницаемости и «изрезанности» концентрационных зависимостей электрофизических параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/БЧ, 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

In-Situ микро-ИК измерения металлоорганической каркасной структуры MIL-88a на источнике синхротронного излучения

Горбань Иван Евгеньевич¹

Пушкарь Лилиана²

¹Южный федеральный университет, ²Исследовательский центр им. Гельмгольца (Берлин)

Солдатов Михаил Александрович, к.ф.-м.н.

Gorivan96@gmail.com

Металлоорганические каркасные структуры (сокр. МОК) – это уникальный класс материалов, в котором вторичные структурные элементы (ионы металлов, металлические кластеры) соединяются посредством органических линкеров в трехмерный пористый каркас. Путем варьирования линкеров и вторичных структурных элементов в составе каркаса МОК их можно наделять каталитическими, сенсорными, сорбционными свойствами, а также изменять такие параметры как: удельная площадь поверхности, плотность, диаметр пор. МОК MIL-88a состоит из тримеров железа (Fe_3O), которые соединены между собой фумаровой кислотой. Сотовая структура и состав позволяют MIL-88a изменять свою кристаллическую структуру и диаметр пор от 13\AA до 10\AA путем изменения температуры МОК, а также наличием и типом гостевых молекул. Это свойство позволяет управлять сорбционными характеристиками MIL-88a, что позволяет применять его для фильтрации, хранения и сепарации жидкостей и газов. В данной работе [2] было исследовано поэтапное изменение кристаллической структуры MIL-88a при изменении температуры и структуры из «закрытого» состояние в «открытое». Но это не объясняет всех процессов, происходящих в MIL-88a при трансформации структуры. Таким образом, ИК микро-спектроскопия позволяет определить, какие химические связи участвуют в трансформации структуры.

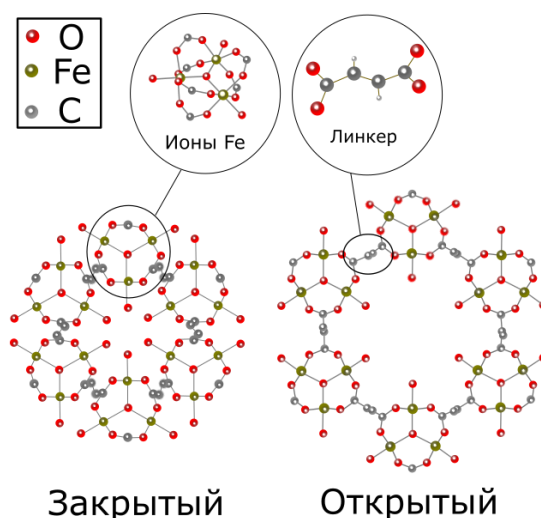


рис. 1. Структура металлоорганической каркасной структуры MIL-88 вдоль оси "С"

Эксперимент выполнен на источнике синхротронного излучения BESSY-II (г. Берлин), с использованием ИК-микроскопа Nicolet Continuum (в режиме прохождения), в который помещалась нагревательная ячейка фирмы Lincam с CaF окнами, затем к ячейке подключалась установка по регулированию влажности и сенсоры влажности до и после нее. С установленным в ячейке образцом, сфокусированном на кристалле синхротронным лучом и необходимой влажностью (80 % или 0.1 %) мы начали процесс измерения ИК спектров с поэтапным нагревом образца с шагом в 10 градусов Цельсия, начиная с комнатной температуры и заканчивая температурой, равной 200 градусов Цельсия.

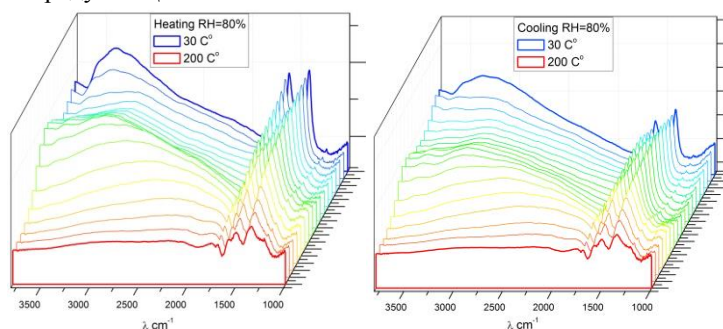


рис. 2. ИК спектры In-Situ измерений MIL-88 в интервале от 30 до 200 $^{\circ}\text{C}$ нагрева (слева) и охлаждения (справа)

Актуальным интервалом для исследования изменения химических связей в MIL-88 является интервал между 3800 см^{-1} до 1000 см^{-1} . Интервал $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ соответствует наличию О-Н связей, а значит, и молекул воды в порах этого МОК. При комнатной температуре кристаллы MIL-88 находятся в «открытом» состоянии и наполнены молекулами воды, которым соответствуют пики в интервале $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (3560, 3400, 3217), что можно увидеть на инфракрасном спектре MIL-88 при комнатной температуре. С началом нагрева интенсивность вышеописанных пиков начинает снижаться. При достижении температуры, равной $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (зеленая область спектров) кристаллическая структура MIL-88 начинает трансформироваться в «закрытое» состояние, о чем свидетельствует некоторая стабильность в интенсивности спектров при температуре около $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, но также продолжают присутствовать пики О-Н связей воды. При температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ MIL-88а находится в «закрытом» состоянии, в нем полностью отсутствуют молекулы воды. При охлаждении можно увидеть обратную картину, как МОК возвращается в исходное «открытое» состояние, абсорбируя молекулы воды из атмосферы. Изменения пиков в области $1800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям между молекулами фумаровой кислоты, соединяющей тримеры железа. На рисунке 3 представлены ИК спектры MIL-88а до и после проведения эксперимента, положения пиков совпадают, а также их интенсивность относительно друг друга, что свидетельствует о стабильности структуры MIL-88.

В процессе выполнения работы была изучена зависимость изменения количества химических связей в образце от трансформации кристаллической структуры из «открытого» состояния в «закрытое» и обратно путем повышения и понижения температуры соответственно. Также изменения пиков в области ОН связей с повышением температуры свидетельствуют о понижении количества молекул воды в порах MIL-88а и с повышением концентрации молекул с понижением температуры.

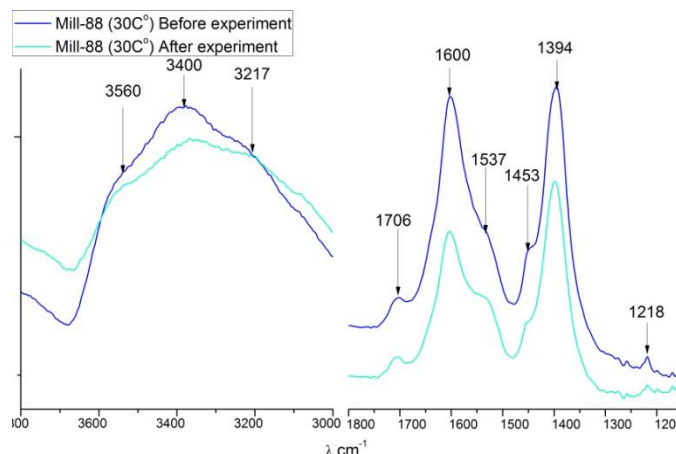


рис. 3. ИК спектры металлоорганической каркасной структуры MIL-88 до и после проведения эксперимента

Список публикаций:

[1]T. Chalati, P. Horcajada, R. Gref, P. Couvreur and C. Serreb; *J. Mater. Chem.*, 21, 2220(2011);

[2]Caroline Mellot-Draznieks, Christian Serre, Suzy Surble ,Nathalie Audebrand, and Gerard Férey; *J. AM. CHEM. SOC.* 9 VOL. 127, NO. 46,(2005);

[3]C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey; *Science* 315, 1828 (2007);

Развертка фононных зон методом размывания собственных мод

Гордиенко Кирилл Алексеевич

Кемеровский государственный университет

Копытов Анатолий Владимирович, к.ф.-м.н.

gordie-kirill@rambler.ru

В настоящее время для определения свойств симметрии кристалла популярен метод развертки как электронных [1], так и фононных зон [2,3]. Из анализа результатов развертки можно сделать вывод о влиянии локальных дефектов на свойства всей решетки, о преобладании свойств того или иного вещества в сплаве, о типах подрешеток и т.д.

Методы развертки зон получили большое развитие, прежде всего, в электронной теории твердого тела. Идея метода развертки состоит в разворачивании колебательного спектра расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) в зону Бриллюэна, отвечающей элементарной ячейке. Технически, задача развертки заключается в нахождении веса или "доли трансляционной симметрии" ЭЯ в РЭЯ. Методика развертки колебательных спектров является относительно новой, однако исходя из общности свойств состояний как электронной, так и колебательной систем, можно сделать предположение, что и методы развертки для электронных и колебательных спектров могут быть похожи.

В настоящей работе использовался метод "размывания" собственных колебательных мод. Использование этого метода позволяет решать задачу развертки фононных спектров подобными методами электронной теории, для которых требуется использование функций непрерывной переменной.

Определим аналог колебательной моды, сопоставив вектора смещения на атомах (x,y,z) с p-функциями:

$$\Psi_{s\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{A}, i, \alpha} u_{i\alpha}^{(s)}(\mathbf{Q}) p_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{\tau}_i - \mathbf{A}) e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{\tau}_i + \mathbf{A})} \quad , \quad (1)$$

где Ω - объем ЭЯ кристалла, $\mathbf{\tau}_i$ - положение i -ого атома в ЭЯ, \mathbf{A} - вектор решетки, $u_{i\alpha}^{(s)}(\mathbf{Q})$ - компоненты собственных векторов динамической матрицы [4], s - номер моды. Далее, благодаря такому виду формулы (1), подчиняющейся теореме Блоха, можно использовать методы развертки, разработанные в электронной теории [1,5], что дает выражение для веса:

$$W_{s\mathbf{Q}}(\mathbf{G}_{\mathbf{Q}}) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^V \sum_{\mathbf{G}} \left| C_{\mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{Q}) \right|^2 e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_j} \quad (2)$$